

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-005759

(43)Date of publication of application : 10.01.1997

(51)Int.Cl.

G02F 1/1339

C09J 4/00

G02F 1/13

(21)Application number : 07-156200

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 22.06.1995

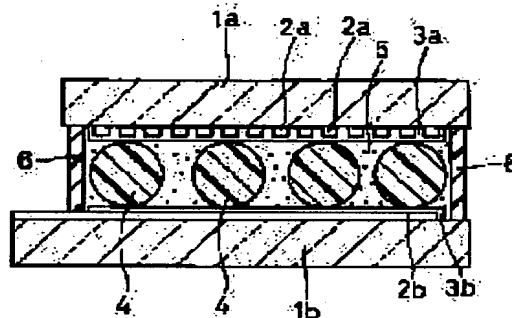
(72)Inventor : YAMADA SATOSHI  
MATSUKAWA HIDEKI

## (54) LIQUID CRYSTAL SEALING MATERIAL AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide such a liquid crystal sealing material for a liquid crystal panel that shows little shrinkage during hardening and thermal expansion, has excellent adhesion property and moisture resistance and that radical polymn. is not prevented during hardening with UV rays, and to provide a liquid crystal display device using this sealing material and having good display quality and high reliability against the environment.

**CONSTITUTION:** A liquid crystal 5 is sealed in the space between two substrates 1a, 1b each having an electrode 2a, 2b and an orienting film 3a, 3b, respectively, with a sealing material 6 to obtain a liquid crystal display device. The sealing material to adhere the two substrates and to seal the liquid crystal consists of 68wt.% bisphenol-A epoxy acrylate oligomer, 5wt.% pentaerythritol, 5wt.% ethoxydiethylene glycol acrylate, 5wt.% 2,2-dimethoxy-2-phenylacetone as a photopolymn. initiator, 4wt.% modified aromatic amine-based thermosetting agent, 3wt.%  $\alpha$ -glycidoxypropyl trimethoxy silane, 10wt.% magnesium silicate hydrate, and 3wt.% silicon dioxide. This sealing material is hardened by irradiation of UV rays and heat.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.07.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2846842

[Date of registration] 30.10.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-5759

(43) 公開日 平成9年(1997)1月10日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/1339	5 0 5		G 0 2 F 1/1339	5 0 5
C 0 9 J 4/00	J B L		C 0 9 J 4/00	J B L
G 0 2 F 1/13	1 0 1		G 0 2 F 1/13	1 0 1

審査請求 有 請求項の数10 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平7-156200

(22) 出願日 平成7年(1995)6月22日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 山田 聡

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(72) 発明者 松川 秀樹

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

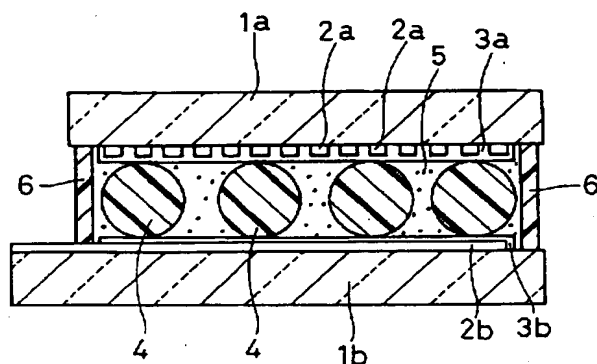
(74) 代理人 弁理士 池内 寛幸 (外1名)

(54) 【発明の名称】 液晶シール材及び液晶表示装置

(57) 【要約】

【目的】 硬化収縮、熱膨張が小さく、紫外線硬化時にラジカル重合が阻害されず、接着性、耐湿性に優れた液晶パネル用の液晶シール材ならびにこれを用いた表示品位良好で環境に対する信頼性の高い液晶表示装置を提供する。

【構成】 電極 (2 a、2 b)、配向膜 (3 a、3 b) 付きの2枚の基板 (1 a、1 b) の間隙に液晶 5 をシール材 6 で封止した液晶表示装置に関し、2枚の基板を接着し、液晶を封止するシール材として、ビスフェノール A 型エポキシアクリレートオリゴマー 68 重量%、ペンタエリスリトール 5 重量%、エトキシジエチレングリコールアクリレート 5 重量%、光開始剤 2、2-ジメトキシ-2-フェニルアセトン 5 重量%、変性芳香族アミン系熱硬化剤 4 重量%、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 3 重量%、含水珪酸マグネシウム 10 重量%及び二酸化珪素 3 重量%からなるシール材を用い紫外線照射、熱硬化させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 紫外線硬化成分と熱硬化成分とを含有する液晶シール材であって、その成分がエポキシ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸エステル、光開始剤、熱硬化剤、シランカップリング剤、無機充填材を必須成分として含有し、前記（メタ）アクリル酸エステルとして、1分子中に複数の（メタ）アクリル酸残基を有する（メタ）アクリル酸エステルがシール材中に5～10重量%ならびに1分子中に1個の（メタ）アクリル酸残基を有する（メタ）アクリル酸エステルがシール材中に2～10重量%含有してなる液晶表示パネル用の液晶シール材。

【請求項2】 エポキシ（メタ）アクリレートが、ビスフェノールA型、もしくはノボラック型のエポキシ（メタ）アクリレートであって、液晶シール材中に40～70重量%の範囲で含有されてなる請求項1記載の液晶表示パネル用の液晶シール材。

【請求項3】 光開始剤が、アセトフェノン系光開始剤、ベンゾイン系光開始剤、ベンゾフェノン系光開始剤からなる群から選ばれた光開始剤であって、液晶シール材中に3～5重量%の範囲で含有されてなる請求項1または2のいずれかに記載の液晶表示パネル用の液晶シール材。

【請求項4】 熱硬化剤が、ヒドラジド、芳香族アミン、酸無水物、イミダゾールからなる群から選ばれた熱硬化剤であって、液晶シール材中に2～5重量%の範囲で含有されてなる請求項1～3のいずれかに記載の液晶表示パネル用の液晶シール材。

【請求項5】 熱硬化剤が、平均粒子径が3 $\mu$ m以下の固形粒子状の熱硬化剤である請求項1～4のいずれかに記載の液晶表示パネル用の液晶シール材。

【請求項6】 シランカップリング剤が、グリシジルエトキシシラン及びグリシジルメトキシシランからなる群から選ばれたシランカップリング剤であって、液晶シール材中に2～7重量%の範囲で含有されてなる請求項1～5のいずれかに記載の液晶表示パネル用の液晶シール材。

【請求項7】 無機充填材が、含水珪酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、シリカからなる群から選ばれた平均粒径が1.5 $\mu$ m以下の無機充填材であって、液晶シール材中に8～20重量%の範囲で含有されてなる請求項1～6のいずれかに記載の液晶表示パネル用の液晶シール材。

【請求項8】 液晶表示パネルが、液晶シール材形成工程と2枚の電極付き基板貼合わせ工程の間に、液晶を滴下注入する工程を含む工程により製造される液晶表示パネルである請求項1～7のいずれかに記載の液晶表示パネル用の液晶シール材。

【請求項9】 請求項1～7のいずれかに記載の液晶表示パネル用の液晶シール材により液晶がシールされた液

晶表示パネルを有してなる液晶表示装置。

【請求項10】 液晶表示パネルが、シール材形成工程と2枚の電極付き基板貼合わせ工程の間に、液晶を滴下注入する工程を含む工程により製造される液晶表示パネルである請求項9に記載の液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、多くの電子機器の表示装置として用いることのできる液晶表示装置の液晶表示パネル用の液晶シール材、ならびにこの液晶シール材によりシールされた液晶表示パネルを有してなる液晶表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 2枚の配向処理を施した透明電極付き基板の間隙に液晶を封止してなる液晶表示パネルを有する液晶表示装置に関して、前記2枚の基板を接着し、液晶を封止する目的で使用されている液晶シール材（以下、単にシール材と略称する）には、熱硬化型の1液タイプのエポキシ樹脂（三井東圧化学工業株式会社製“ストラクトボンドXN-21-F”）がよく知られている。

【0003】 この熱硬化型のエポキシ樹脂を成分とするシール材は、硬化時にシール材の粘度が低下し、予め位置合わせして貼合わせた2枚の基板間に横方向の位置ずれ、すなわち基板のアライメントずれが生じたり、硬化に必要な温度が約150℃と高いため基板にソリが生じたり、硬化時間が長い等の問題があり、歩留まりの低下や、作業効率の低下、液晶表示装置の表示品位の低下を引き起こしていた。

【0004】 こうした問題を解決するために、紫外線硬化型、あるいは、紫外線硬化成分と熱硬化成分との併用型シール材を使用する方法がある。まず、紫外線硬化型のシール材としては、硬化機構がラジカル重合である

（メタ）アクリル酸系モノマーを含むものが一般的である。[ここで“（メタ）アクリル……”とは“アクリル……”及び/または“メタアクリル……”を意味するものであり、本発明においても同様の意味で使用される。]。しかし、ラジカル重合では、紫外線硬化時の硬化収縮が大きいと、接着性、液晶パネルの耐湿性に大きな問題がある。こうした硬化収縮を防止するために特開平7-13173号や特開平7-13174号公報には変性ウレタンアクリレートを使用することも提案されている。

【0005】 次に、紫外線硬化成分と熱硬化成分との併用型のシール材に関しては、紫外線硬化成分に（メタ）アクリル酸系モノマーを、また、熱硬化成分にエポキシ樹脂を使用している市販品（例えば、協立化学産業株式会社製“ワールドロックX-8700”）あるいは特開平7-13175号等が知られている。

【0006】 さらに、配向処理を施した電極付き基板にシール材を形成する工程と、対向する基板とをスペーサ

一手段を介して貼合わせる工程との間で液晶を滴下注入する工程を設ける滴下工法で製造される液晶パネルにおいては、未硬化のシール材と液晶が接するため、ラジカル重合機構で重合する紫外線硬化が可能なシール材が必要となる。ここでもしカチオン重合機構で重合するモノマーやオリゴマーを使用する場合には、シール材に光開始剤としてカチオン系のものを使用するため、液晶中にイオン成分が溶出し、液晶の配向不良、電流値の増加等の問題が発生する。そこで、液晶と接する側にラジカル重合機構で重合する紫外線硬化型シール材、その周囲にエポキシ系のシール材を使用する二重シール方式が特開昭62-89025号により提案されている。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記、紫外線硬化型のシール材に関して、ラジカル重合の硬化機構を有する（メタ）アクリル酸系モノマーから形成される樹脂を使用した場合、硬化時の硬化収縮が大きいために接着性、液晶パネルの耐湿性の不良といった課題が発生する。こうした課題を解決するために特開平7-13173号や特開平7-13174号で提案されているように、ウレタンアクリレートを含むことにより硬化収縮を防止し、基板との密着性を改善し、接着性、耐湿性の向上を図る方法がある。しかしウレタンアクリレートは、熱膨張が起こり耐熱性に弱い。とくに、液晶表示装置の表示の面内均一化をはかるために行われているアニール工程では、アニール温度を液晶のネマチックーアイソトロピック相転移温度（通常80℃から120℃）以上で行うために、ウレタンアクリレートを含むシール材の膨張が発生し、かかる液晶パネルを備えた液晶表示装置の液晶パネルシール部分周辺でギャップ高による閾値電圧むらが発生するといった課題が生じる。

【0008】また、紫外線硬化成分と熱硬化成分との併用型シール材に関しては、その紫外線硬化成分に（メタ）アクリル酸系モノマーから重合される樹脂、熱硬化成分にエポキシ樹脂を使用していることから、紫外線硬化時にエポキシ樹脂が（メタ）アクリル酸系モノマーのラジカル重合を阻害し、十分な重合を得るのに、大きな紫外線エネルギーが必要となる。また、熱硬化成分がエポキシ樹脂であることから、高温で長時間の熱硬化が必要となり、生産上ガラス基板のそり等の問題から歩留まりが低下する危険性がある。

【0009】さらに、上記の滴下工法では、二重シール方式を採用しているが、この二重シール方式では、シール幅が通常の2倍必要となり、それだけ液晶パネルの表示部として実質的に使用できる面積が狭くなり、液晶パネルの製品設計上大きな制約を与えることとなる。ここで前記紫外線硬化成分と熱硬化成分との併用型シール材を使用する場合、熱硬化成分であるエポキシ樹脂が（メタ）アクリル酸系モノマーの紫外線によるラジカル重合を阻害するために、十分な重合の進行が達成されないこ

とから、その後の熱硬化時に未反応のエポキシ樹脂が液晶中に溶出し、液晶の配向不良を引き起こすこととなる。

【0010】本発明は、紫外線硬化成分と熱硬化成分との併用型のシール材が、その重合されるモノマーないしオリゴマー成分としてラジカル重合機構で重合する（メタ）アクリル酸系モノマーないしオリゴマーだけを含有させることにより、シール材のこれらの問題点を解決し、接着性、液晶パネルの耐湿性に優れ、紫外線硬化時にラジカル重合が阻害されず、高温で長時間の熱硬化が必要でなく、液晶の配向不良を引き起こす欠点がなく、なおかつ滴下工法にも使用できる液晶表示装置の液晶表示パネル用の液晶シール材、ならびにこの液晶シール材によりシールされた液晶表示パネルを有してなる表示品位、信頼性の向上した液晶表示装置を提供することを目的とする。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明の液晶表示パネル用の液晶シール材は、紫外線硬化成分と熱硬化成分とを含有する液晶シール材であって、その成分がエポキシ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸エステル、光開始剤、熱硬化剤、シランカップリング剤、無機充填材を必須成分として含有し、前記（メタ）アクリル酸エステルとして、1分子中に複数の（メタ）アクリル酸残基を有する（メタ）アクリル酸エステルがシール材中に5～10重量%ならびに1分子中に1個の（メタ）アクリル酸残基を有する（メタ）アクリル酸エステルがシール材中に2～10重量%含有してなる構成を有する。

【0012】前記本発明の液晶シール材においては、エポキシ（メタ）アクリレートが、ビスフェノールA型、もしくはノボラック型のエポキシ（メタ）アクリレートであって、エポキシ（メタ）アクリレートが液晶シール材中に40～70重量%の範囲で含有されている事が好ましい。

【0013】また、前記本発明の液晶シール材においては、光開始剤が、アセトフェノン系光開始剤、ベンゾイン系光開始剤、ベンゾフェノン系光開始剤からなる群から選ばれた光開始剤であって、光開始剤が液晶シール材中に3～5重量%の範囲で含有されている事が好ましい。

【0014】また、前記本発明の液晶シール材においては、熱硬化剤が、ヒドラジド、芳香族アミン、酸無水物、イミダゾールからなる群から選ばれた熱硬化剤であって、熱硬化剤が液晶シール材中に2～5重量%の範囲で含有されている事が好ましい。

【0015】また、前記本発明の液晶シール材においては、熱硬化剤が、平均粒子径が3μm以下の固形粒子状の熱硬化剤である事が好ましい。また、前記本発明の液晶シール材においては、シランカップリング剤が、グリ

シジルエトキシシラン及びグリシジルメトキシシランからなる群から選ばれたシランカップリング剤であって、シランカップリング剤が液晶シール材中に2～7重量%の範囲で含有されている事が好ましい。

【0016】また、前記本発明の液晶シール材においては、無機充填材が、含水硅酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、シリカからなる群から選ばれた平均粒径が1.5  $\mu\text{m}$ 以下の無機充填材であって、無機充填材が液晶シール材中に8～20重量%の範囲で含有されている事が好ましい。

【0017】また、前記本発明の液晶シール材においては、液晶表示パネルが、液晶シール材形成工程と2枚の電極付き基板貼合わせ工程の間に、液晶を滴下注入する工程を含む工程により製造される液晶表示パネル用の液晶シール材として極めて好適である。

【0018】また、本発明の液晶表示装置は、上記のいずれかに記載の液晶表示パネル用の液晶シール材により液晶がシールされた液晶表示パネルを有してなる液晶表示装置である。

【0019】前記本発明の液晶表示装置に於いては、液晶表示パネルが、シール材形成工程と2枚の電極付き基板貼合わせ工程の間に、液晶を滴下注入する工程を含む工程により製造される液晶表示パネルである事が好ましい。

#### 【0020】

【作用】本発明による液晶シール材は、紫外線硬化成分として紫外線でラジカル重合するエポキシ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸エステル、光開始剤の組み合わせを使用し、熱硬化成分として、紫外線硬化成分の紫外線照射によるラジカル重合で生成する樹脂成分を架橋するための熱硬化剤を使用している。このようにエポキシ樹脂を含有していないので、長時間加熱してエポキシ樹脂を硬化させる必要がなく、加熱によってシール材の粘度が低下する事がないので、貼合わせた基板のアライメントずれが生じたり、基板の反りが生じる恐れがなく、硬化収縮も少なく抑えられ、また、紫外線硬化時にエポキシ樹脂の存在により、エポキシ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸エステルのラジカル重合が阻害される恐れがない。また、熱硬化時に未反応のエポキシ樹脂が液晶中に溶出し、液晶の配向不良を引き起こす恐れもなく、接着性、耐湿性に優れた液晶パネルが実現可能なシール材を提供できる。従って本発明のシール材で液晶をシールされた液晶パネルを備えた液晶表示装置は、液晶の配向不良や電流値の増加がなく、接着性、耐湿性に優れた液晶パネルを有する表示品位が良好で信頼性のよい液晶表示装置を提供することができる。この様に本発明で用いるシール材はラジカル重合の硬化機構でありながら、接着性、耐湿性に優れた液晶パネルを作成することができるので、表示品位、信頼性の高い液晶表示装置を提供することができる。

【0021】さらに、本発明のシール材は、硬化機構がラジカル重合機構であることから、紫外線硬化時の反応割合が高く、2枚の配向処理を施した電極付き基板の一方にシール材を形成し、残り他方の基板とスペーサー手段を介して前記2枚の基板を貼合わせる工程の間に液晶を滴下注入する工程を含む滴下工法を採用した場合でも、液晶の配向状態、及び電気特性に大きな影響を与える事がない。特に、紫外線硬化後に行うシール材の熱硬化でも液晶パネルのアニール温度以下で重合する熱硬化剤を適宜選択することにより、生産性の効率を落とすことはない。従って、滴下工法においても表示品位の良好な液晶表示装置を効率よく提供できる。

【0022】尚、本発明のシール材の成分に於いて、エポキシ(メタ)アクリレート成分は比較的熱膨張が少なく、重合が早く進むので、配向処理を施した電極付き基板にシール材を形成する工程と、対向する基板とをスペーサー手段を介して貼合わせる工程との間で液晶を滴下注入する工程を設けるいわゆる滴下工法に使用する場合においてもシール材と液晶が接することにより未硬化のシール材中の成分が液晶中に溶けだして、液晶の配向不良や得られる液晶表示装置の電流値の増大を防止するのに有効な成分である。尚、エポキシ(メタ)アクリレート成分は通常オリゴマーの形で入手でき、オリゴマーの形で本発明の一成分原料として使用される。

【0023】(メタ)アクリル酸エステルとして、1分子中に複数の(メタ)アクリル酸残基を有する(メタ)アクリル酸エステルは、硬化密度を高め、熱硬化を促進し、高温信頼性の高いシールを実現するのに有用な役割を果たしており、この成分がシール材中に5重量%より少ない場合には、架橋密度が不足し、熱信頼性の高い液晶表示装置を実現することができなくなる。また、10重量%を越える場合には、硬化収縮が生じやすく好ましくない。

【0024】また1分子中に1個の(メタ)アクリル酸残基を有する(メタ)アクリル酸エステルは、硬化収縮が比較的少なく、硬化収縮を抑制する成分として有用であり、また、重合前のモノマーの段階でエポキシ(メタ)アクリレート成分などの溶剤的な役割を担い、従って粘度の調整剤としてシール材を印刷などによって基板に塗布する場合に適当な粘度に調整することができる役割を果たすことができる。この成分がシール材中に2重量%より少ない場合には、シール材の硬化収縮が生じやすくなり、一方、10重量%よりも多い場合には、架橋密度が低くなり、得られる液晶表示装置の熱信頼性が低下すると共に、量が多すぎるにより、未硬化成分が液晶中に溶けだし、液晶の配向不良などの問題を生じる。

【0025】光開始剤は、前記(メタ)アクリル系の各種モノマーないしオリゴマー成分を紫外線重合するのに必要なラジカル発生源の役割をする。熱硬化剤は、前記

紫外線重合で生成したポリマー成分の熱架橋、熱硬化に主として寄与し、接着性の向上、熱信頼性の向上を達成する役割を担う。

【0026】また、シランカップリング剤は、更に耐湿性を向上させるに有効な成分であり、無機充填材は、剥離強度の向上など、接着性に寄与すると共に、シール材の粘度の調整の役割も兼ねている成分である。

【0027】本発明のシール材は以上の様な成分を用いているので、ラジカル重合の硬化機構でありながら、接着性、耐湿性に優れ、表示品位、信頼性の高いものとなる。次に、更に本発明の好ましい態様について更に説明すると、エポキシ（メタ）アクリレートが、ビスフェノールA型、もしくは、ノボラック型のエポキシ（メタ）アクリレートであって、液晶シール材中に40～70重量%の範囲で含有されていることが好ましく、ビスフェノールA型、もしくはノボラック型のエポキシ（メタ）アクリレートは印刷でシール剤を塗布する場合に適当な粘度範囲に調整し得る粘度を有し、変性ウレタンアクリレートなどに比べて熱膨張などが生じにくく、好ましい。また、使用割合を40～70重量%の範囲とすることにより、他のモノマー成分の割合が多くなって生じる硬化収縮や液晶の配向不良などの問題や、シール材を印刷などで塗布する場合に粘度が高過ぎたり、低過ぎると言う問題もなく好ましい。

【0028】また、光開始剤がアセトフェノン系光開始剤、ベンゾイン系光開始剤、ベンゾフェノン系光開始剤からなる群から選ばれた光開始剤の場合には、通常の紫外線ランプの波長で重合が進行しやすく、また、これらの光開始剤は、ポットライフが長いので、シール材調整中に重合が進行してしまう恐れがないので好ましい。光開始剤の配合割合は、余りに少な過ぎると、紫外線硬化が十分進行しないので、未硬化成分が液晶中に溶けだし、液晶の配向不良などの問題が生じる恐れがあり、余りに多すぎると、余分な光開始剤から発生したラジカルなどが液晶中に溶け出して、得られる液晶表示装置の電流値などに影響を及ぼすので、光開始剤は液晶シール材中に3～5重量%の範囲で含有されていることが好ましい。

【0029】また、熱硬化剤をヒドラジド、芳香族アミン、酸無水物、イミダゾールからなる群から選ばれた熱硬化剤とすることにより、これらの熱硬化剤は、硬化温度が通常液晶の分解点よりも低く、液晶を熱劣化させる恐れが少なく好ましい。また、これらの熱硬化剤は、ポットライフが長く、通常8時間以上のポットライフを有するので、シール材調整中に熱硬化剤が分解してしまう恐れがなく好ましい。

【0030】また、熱硬化剤を、平均粒子径が3 $\mu$ m以下の固形粒子状の熱硬化剤とすることにより、固形粒子状のものはポットライフが長く、好ましい。また、平均粒子径が3 $\mu$ m以下とすることにより、スパーサーなど

で調整する液晶パネルの2枚の基板のギャップよりも平均粒子径が小さいので、液晶パネルの2枚の基板のギャップに、悪影響を及ぼす恐れがなく、好ましい。熱硬化剤の平均粒子径の下限は特に制限はないが通常1 $\mu$ m程度である。

【0031】また、シランカップリング剤を、グリシジルエトキシシラン及びグリシジルメトキシシランからなる群から選ばれたシランカップリング剤とすることにより、これらは耐湿性の改良効果が大きく好ましい。また、これらのシランカップリング剤の配合割合が余りに少なすぎると、液晶パネルの更なる耐湿性の向上にほとんど寄与せず、余りに多すぎると液晶中に混入して配向不良などを生ずる恐れがあり、液晶シール材中に2～7重量%の範囲で含有されている場合には、この様な問題は全く考慮しなくてよいので好ましい。

【0032】また、無機充填材が、含水硅酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、シリカからなる群から選ばれた無機充填材とすることにより、これらは平均粒径が1.5 $\mu$ m以下のものが比較的容易に入手しやすいこと、接着性の向上効果がより大きいことと、シール材を印刷により塗布する場合に、シール材の粘度が調整しやすいことなどの理由から好ましい。また、平均粒径が1.5 $\mu$ m以下の無機充填材とすることによりシール材中への分散性が良好であり、また、スパーサーなどで調整する液晶パネルの2枚の基板のギャップよりも平均粒子径が小さいので、液晶パネルの2枚の基板のギャップに悪影響を及ぼす恐れがなく、好ましい。無機充填材の平均粒子径の下限は特に制限はないが通常15nm程度の小さいものも好適に使用できる。無機充填材の配合割合は、余りに少な過ぎると、更なる接着性の改良効果が十分でなく、余りに多すぎる場合には、印刷などでシール材を基板に塗布形成する場合に、不適當になり、2枚の基板のギャップも所定の間隔に保ちにくくなるので、液晶シール材中に8～20重量%の範囲で含有されている場合には、この様な問題は全く考慮しなくてよく、好ましい。

【0033】また、1分子中に1個以上の（メタ）アクリル酸残基を含む（メタ）アクリル酸エステル配合量と、無機充填剤の配合量を上記配合量マージンの中で調節することにより、印刷性、及び貼合わせ後のアライメント調整に適したシール材の粘性が得られ、効率よく液晶表示装置の生産が行える。

【0034】しかも、無機充填剤の粒径を1.5 $\mu$ m以下とすることにより、シール材のチキソトロピー性の向上が図れることから、滴下工法においては、シール材のたれによる配向の劣化、基板貼合わせ後のシール材の破れ等の問題もなく表示品位の良好な液晶表示装置を提供できる。

【0035】

【実施例】本発明の液晶表示装置は、使用するシール材

がラジカル重合機構である、紫外線硬化成分と熱硬化成分との併用型であることから、信頼性と表示品位の高いものがえられる。本発明の液晶表示装置自体は前記シール材の組成の点を除いては、従来公知の構成のものが採用できるので、詳細な説明は省略する。

【0036】シール材の各成分に関して具体例を説明する。エポキシ（メタ）アクリレートとしては、ビスフェノールA型もしくはノボラック型のエポキシ（メタ）アクリレートが好ましく、ビスフェノールA型エポキシ（メタ）アクリレートの具体例としては、例えばビスフェノールA型グリシジルエーテル変性ジアクリレートなどが挙げられ、ノボラック型エポキシ（メタ）アクリレートの具体例としては、例えばノボラック型グリシジルエーテル変性ジアクリレートなどが挙げられる。実施例においては、昭和高分子株式会社製のビスフェノールA型エポキシアクリレートオリゴマーである“SP-1563”を使用した。

【0037】（メタ）アクリル酸エステルのうち、1分子中に複数の（メタ）アクリル酸残基を有する（メタ）アクリル酸エステルの具体例としては、例えばペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレートなどが挙げられ、実施例においては、大阪有機化学工業株式会社製のペンタエリスリトールトリアクリレート“ビスコート#300”を用いた。

【0038】（メタ）アクリル酸エステルのうち、1分子中に1個の（メタ）アクリル酸残基を有する（メタ）アクリル酸エステルの具体例としては、例えばテトラヒドロフルフリルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレートなどが挙げられ、実施例においては、共栄社化学株式会社製のエトキシジエチレングリコールアクリレート“EC-A”を使用した。

【0039】光開始剤としてはアセトフェノン系光開始剤、ベンゾイン系光開始剤、ベンゾフェノン系光開始剤などが好ましく、アセトフェノン系光開始剤の具体例としては、例えばジエトキシアセトフェノン、4-tert-ブチルジシクロアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトンなどが挙げられ、ベンゾイン系光開始剤の具体例としては、例えばベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルメチルケタールなどが挙げられ、ベンゾフェノン系光開始剤の具体例としては、例えばベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノンなどが挙げられ、実施例においては、日本チバガイギー株式会社製の2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトン“イルガキュア651”を使用した。

【0040】熱硬化剤としてはヒドラジド系、芳香族アミン系、酸無水物系、イミダゾール系が好ましく、ヒドラジド系熱硬化剤の具体例としては、例えば7,11-オクタデカジエンジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジ

ドなどが挙げられ、芳香族アミン系熱硬化剤の具体例としては、例えば、ジアミノジフェニルメタン、メタフェニレンジアミンなどが挙げられ、酸無水物系熱硬化剤の具体例としては、例えば、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸などが挙げられ、イミダゾール系熱硬化剤の具体例としては、例えば2-エチルメチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾールなどが挙げられ、実施例においては、ヒドラジド系の固形粒子熱硬化剤で味の素株式会社製の“UDH”（三本ロールで平均粒子径3 $\mu$ mに調整したもの）、もしくは変性芳香族アミンで鱗片状の油化シェルエポキシ株式会社製の“エピキュアZ”を使用した。

【0041】シランカップリング剤としては、グリシジルエトキシシラン及びグリシジルメトキシシランが好ましく用いられ、実施例においては、信越化学工業株式会社製の $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン“KBM403”を使用した。

【0042】無機充填剤としては、含水硅酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、シリカなどが好ましく用いられ、実施例においては、日本タルク株式会社製の含水硅酸マグネシウム“スーパータルクSG-95”（平均粒子径1.4 $\mu$ m）と、日本アエロジル株式会社製の二酸化珪素“アエロジルR202”（平均一次粒子径15nm）を採用した。

【0043】硬化条件としては、紫外線硬化には通常高圧水銀ランプが用いられ、照射条件は用いるランプの種類やシール材の組成や量、ランプからの距離などによって異なり、これらの条件に応じて適宜調整すればよく、特に限定するものではないが、例えばエネルギー量で600mJ～5000mJ程度の照射条件が採用される。実施例においては高圧水銀ランプとして日本電池株式会社製の“HGQ-2000”を使用し、シール材への波長420nm以下の紫外線の照度が20mw/cm<sup>2</sup>で、2分間照射し、照射エネルギーが4800mJとなるようにした。熱硬化に関しても、用いた熱硬化剤の種類やその他の素材の種類、配合割合などによって異なり、特に限定するものではないが、例えば100～150℃で1時間以上程度の条件が通常採用され、実施例においては液晶パネルのアニール条件と同等の120℃で12時間行った。

【0044】以下、具体的実施例ならびに比較例を挙げて本発明を更に説明するが、本発明はこの実施例に記載されたものだけに限定されるものではない。

（実施例1～3及び比較例1～3）本発明ならびに比較例によるシール材を用いた液晶表示装置の一実施例、比較例を説明する。図1は、今回評価に用いた液晶パネルの断面模式図である。ガラス基板1aには、その内側面にITO（インジウムとスズの酸化物）からなる透明電極2aが設けられ、更にその内側面に配向処理されたポ

リイミド配向膜 3 a が設けられており、ガラス基板 1 b には、その内側面に I.T.O (インジウムとスズの酸化物) からなる透明電極 2 b が設けられ、更にその内側面に配向処理されたポリイミド配向膜 3 b が設けられ、かかる配向処理を施した 2 枚の電極付きガラス基板 1 a、1 b を、散布により一定の密度で配置した樹脂ビーズスペーサー材 4 (粒子径 7.4  $\mu$ m) によりセルギャップを制御し、シール材 6 により前記 2 枚の電極付き基板を接着し、なおかつ液晶 5 を封止するものである。なお配向を制御するためのポリイミド配向膜 3 a、3 b の設けられている領域の外側の領域にシール材 6 を設け、ポリイミド配向膜 3 a、3 b の設けられている領域とは重複しないようにしてある。尚、この実施例 1 ~ 3 と比較

例 1 ~ 3 は、先に液晶パネルを組み立て、後から液晶 5 を注入したものである。

【0045】以下、表 1 に実施例 1、2、3 と比較例 1、2、3 のシール材の各成分とその配合量、及び、初期と 120℃、120%、2 気圧のプレッシャークッカーテスト (以後 PCT と略称する。) 8 時間後の接着性、120℃の高温試験での 1000 時間後の液晶表示装置の液晶の配向状態と電流値変化、60℃95%の耐湿試験 1000 時間後の液晶表示装置の液晶の配向状態と電流値変化を示した。

【0046】

【表 1】

		実施例			比較例		
		1	2	3	1	2	3
"SP-1563"		65	60	65	50	70	65
"ビスコート #300"		5	10	5	5	5	7
"EC-A"		5	5	5	20		7
"KBM403"		3	3	3	3	3	3
"イルガキュア 651"		5	5	5	5	5	5
"エビキュア Z"		4	4		4	4	
"UDH"				4			
"スーパータルク SG-95"		10	10	10	10	10	10
"アエロジル R202"		3	3	3	3	3	3
接着性	初期	◎	◎	◎	◎	×	△
	PCT 8 時間	◎	◎	◎	◎	×	×
電流値	120℃1000 時間	◎	◎	◎	△	◎	○
	60℃95%1000 時間	◎	◎	◎	×	◎	×
配向状態	120℃1000 時間	◎	◎	◎	×	◎	◎
	60℃95%1000 時間	◎	◎	◎	×	◎	◎

◎良好、○使用上問題無し、△将来の使用に際し問題あり、×使用不可

【0047】尚、評価基準は、通常のパソコンやワープロなどの OA 機器が使用される環境で使用可能かどうかの評価であるが、△印の“将来の使用に際し問題あり”とは、よりシビアな環境、すなわち自動車などの車載用とか屋外での使用など近い将来開発される用途を想定した環境条件下での使用に際し問題ありと言う意味である。

【0048】実施例 1 と 2 は、1 分子中に複数の (メタ) アクリル酸残基を有する (メタ) アクリル酸エステル的一种である “ビスコート #300” の配合量がそれぞれ 5 重量%と 10 重量%と違い、実施例 1 と 3 は、熱硬化剤がそれぞれ変性芳香族アミン系の “エビキュア Z” とヒドラジド系の “UDH” と違い、その他成分と、各成分の配合量は同じである。比較例 1 は、1 分子中に 1 個の (メタ) アクリル酸残基を有する (メタ) アクリル酸エステル的一种である “EC-A” の配

合量が 20 重量%と過剰に配合したもの、比較例 2 は “EC-A” を除いたもの、比較例 3 は熱硬化剤を除いたものである。

【0049】ここで、比較例 1 は、高温放置後の液晶の配向状態が劣化し、しかも電流値に関しては、耐湿試験、高温試験ともに上昇しており液晶表示装置の表示品位が劣化している。

【0050】次に比較例 2 と 3 は、高温試験や耐湿試験後のパネル特性には問題ないが、比較例 2 に関しては初期の接着性が、比較例 3 に関しては PCT 後の接着性が他に比べ弱い。

【0051】これらのことから、実施例 1、2 と 3 は、接着性、高温、耐湿中での信頼性に問題なく、表示品位が良好で信頼性のよい液晶表示装置を提供でき、良好なシール材である事が認められる。

【0052】(実施例 4 ~ 6 と比較例 4 ~ 6) 次に、2



枚の配向処理を施した電極付き基板の一方にシール材を形成し、残りの他方の基板とスペーサー手段を介して前記2枚の基板を貼合わせる工程の間に液晶を滴下注入する工程を含む、いわゆる滴下工法で液晶表示装置を作製した場合の本発明による液晶表示装置の一実施例を説明する。

【0053】まず滴下工法に関して図2と図3を用いて説明する。図2は本実施例で採用する滴下工法で液晶表示装置用の液晶パネルを製造する場合の、液晶を滴下する工程の概略斜視図であり、図3は滴下工法で液晶表示装置用の液晶パネルを製造する場合の、液晶を滴下した基板とスペーサー材を配置した対向する基板とを貼合わせる工程の概略断面の端面図である。

【0054】図2から配向処理を施した電極付き基板10b（図1で説明した基板1bと同様）の内側面の一部にスクリーン印刷等を用いてシール材11を任意のパターン状に形成し、そのシール材で囲まれた範囲に液晶1

2をディスペンサー等の液体吐出装置13を用いて滴下配置する。次に図3に示す様に、前記液晶を配置した基板10bと対向する配向処理を施した電極付き基板10a（図1で説明した基板1aと同様）の内側面に樹脂ビーズスペーサー材14（粒子径7.4 $\mu$ m）を散布により面内均一な密度で配置し固着する。そして前記基板10aと10bとを0.4～1Torrの減圧にした真空槽15内で減圧下で貼合わせ、その後大気圧により基板を押圧することによりギャップ制御を行う。

【0055】以下、表2に実施例4～6と比較例4～6の各成分とその配合量、および、シール際の配向状態、120℃、1000時間の高温試験後の電流値変化と液晶の配向状態、60℃95%、1000時間の耐湿試験後の電流値変化と液晶の配向状態とを示す。

【0056】

【表2】

		実施例			比較例		
		4	5	6	4	5	6
"SP-1563"		68	60	68	62	58	55
"ビスコート#300"		5	5	5	8	15	5
"EC-A"		2	10	2	9	2	9
"エピコート802"							10
"KBM403"		3	3	3	3	3	3
"イルガキュア651"		5	5	5	5	5	5
"エピキュアZ"		4	4			4	
"UDH"				4			
"スーパータルクSG-95"		10	10	10	10	10	10
"アエロジルR202"		3	3	3	3	3	3
シール際の配向状態		◎	◎	◎	○	×	×
電流値	120℃1000時間	◎	◎	◎	○	◎	○
	60℃95%1000時間	◎	◎	◎	×	◎	×
配向状態	120℃1000時間	◎	◎	◎	○	○	○
	60℃95%1000時間	◎	◎	◎	×	◎	×

良好、○使用上問題無し、△将来の使用に際し問題あり、×使用不可

【0057】ここで、実施例4と5は1分子中に1個の（メタ）アクリル酸残基を有する（メタ）アクリル酸エステル的一种である“EC-A”の配合量が2重量%と10重量%と違い、実施例4と6は熱硬化剤がそれぞれ変性芳香族アミン系の熱硬化剤“エピキュアZ”とヒドラジド系の熱硬化剤“UDH”と違い、各成分の配合量は同じものである。比較例4は、熱硬化剤である“エピキュアZ”が配合されていないもので、比較例5は、1分子中に複数の（メタ）アクリル酸残基を有する（メタ）アクリル酸エステル的一种である“ビスコート#300”が15重量%と過剰に配合されたもので、比較例6は、エポキシ樹脂として油化シェルエポキシ株式会社製の“エピコート802”を配合し、熱硬化剤をそのエ

ポキシ当量だけ配合してものである。

【0058】この結果から、比較例5と6では未硬化成分が液晶中にとけ出しやすく、シール際の液晶の配向不良の領域が広いため、表示エリアを侵食している。また、比較例4と6では、耐湿試験後で電流値の増加が見られ、信頼性に弱い結果となっている。これは、エポキシ樹脂のような紫外線硬化時に重合に関与しない成分が多量に含まれているために、未硬化成分が水分や、高温時の液晶により溶出した場合と、熱硬化剤が存在しないので、架橋密度が小さくなりその結果透過度が大きくなって耐湿性が低下するなどのためと考えられる。

【0059】これに対し、実施例4～6では、シール際の配向状態も良好で、しかも高温、耐湿中での信頼性も

問題ない。従って、本発明のシール材を使用する事により、滴下工法の上でも信頼性の高い、表示品位の良好な本発明の液晶表示装置を提供できる。

#### 【0060】

【発明の効果】本発明のシール材は、ラジカル重合機構を有する成分を使用したシール材であり、硬化収縮、熱膨張が小さく、紫外線硬化時にラジカル重合が阻害されず、未硬化成分の液晶への溶け出しが少ない、接着性、耐湿性に優れた液晶パネル用の液晶シール材を提供できる。またかかる液晶シール材によりシールされた液晶表示パネルを有してなる表示品位が良好で信頼性の高い液晶表示装置を提供できる。

【0061】また、シール材はラジカル重合機構で重合が進行するので、紫外線硬化を併用することにより、滴下工法の使用や、基板のアライメントずれ、及び、シール材の液だれやシール切れといった問題もなく、従って液晶表示装置に適用した場合に生産性の向上、及び歩留まりの向上を図ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の液晶表示装置用の液晶パネ

ルの断面模式図。

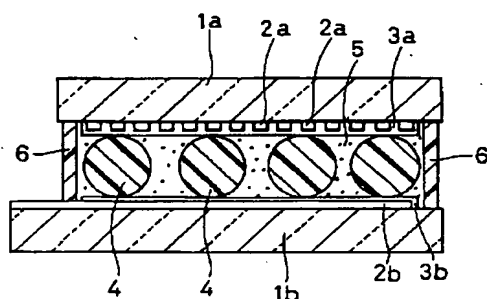
【図2】滴下工法で液晶表示装置用の液晶パネルを製造する場合の、液晶を滴下する工程の概略斜視図。

【図3】滴下工法で液晶表示装置用の液晶パネルを製造する場合の、液晶を滴下した基板とスペーサー材を配置した対向する基板とを貼合わせる工程の概略断面の端面図。

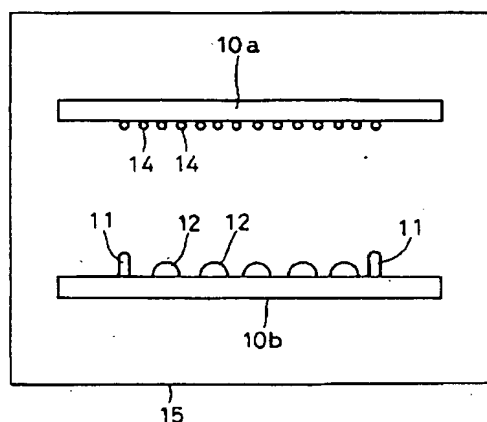
#### 【符号の説明】

- 1 a、1 b 基板
- 2 a、2 b 透明電極
- 3 a、3 b ポリイミド配向膜
- 4 樹脂ビーズスペーサー材
- 5 液晶
- 6 シール材
- 10 a、10 b 配向処理を施した電極付き基板
- 11 シール材
- 12 液晶
- 13 液体吐出装置
- 14 樹脂ビーズスペーサー材
- 15 真空槽

【図1】



【図3】



【図2】

